

## 鉄 半金属系軟磁性バルク金属ガラスの高延性化

著者	李 雪
号	54
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4320号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61497">http://hdl.handle.net/10097/61497</a>

氏 名 李 雪  
授 与 学 位 博士(工学)  
学 位 授 与 年 月 日 平成22年 3月25日  
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第4条第1項  
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻  
学 位 論 文 題 目 鉄-半金属系軟磁性バルク金属ガラスの高延性化  
指 導 教 員 東北大学教授 牧野 彰宏  
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 牧野 彰宏 東北大学教授 早乙女 康典  
東北大学教授 今野 豊彦

## 論文内容要旨

【研究の目的】近年, 地球温暖化をはじめとする地球温暖環境問題への対策が急務となっており, 各種電気・電子機器の省エネルギー化への取り組みが極めて重要になっている。この中で, 鉄やコバルト等の強磁性金属を主成分としたアモルファス合金は, 電力伝送時の電磁交換部品の効率を飛躍的に向上させることから, 省エネルギー化に大変有用な材料であると認識され, その性能の更なる改善が期待されている。この強磁性元素基アモルファス合金の特徴は, ①透磁率が高い, ②鉄損が小さい, ③機械的強度が高い, ④耐食性に優れるなど多くの性質において他の材料より優れることであり, 新たな実用分野の開拓も大いに期待されている。ところが, 従来のこのような鉄基アモルファス合金は, ガラス形成能が低いために, アモルファス部材の安定生産性や特性の再現性に乏しく, 更にガラス形成能を高めた鉄基バルクガラス合金の開発が必要となった。ガラス合金は, アモルファス合金よりもガラス形成能に優れることに加えて, 昇温時に過冷却液体状態が再現することが大きな魅力であり, この状態を利用すれば, 鉄基合金をあたかも“ガラス細工”のように簡単, かつ, 精密に成形加工することができてしまう。したがって, すぐれた軟磁気特性を保持しつつ成形形状の自由度を高めることはできる鉄基バルクガラス合金の開発は, 省エネ, 省資源, 温暖化対策にも更に大きな効果が期待できるものと考えられる。

1995年に初めて報告されたFe基バルク金属ガラス(BMG)軟磁性合金の調査及び開発の進展を導入した以来, 現在までに多種類のFe基バルク金属ガラス合金系が見出されている, 大きく分類すると以下の六つのグループに大別されている。

- (1) Fe-(Al, Ga)-半金属
- (2) (Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B
- (3) Fe-B-Si-Nb
- (4) Fe-(Cr, Mo, Nb)-C-B
- (5) (Fe, Co)-Ln-B (Ln: ランタノイド)

## (6) Fe-Si-B-P-(C)

その中で、牧野らによって開発されたFe-Si-B-P-(C)合金系がおおいに注目されている。従来のFe-Si-B系合金にP元素を添加して、半金属量を最適化することによって、Fe系合金としては、大きなガラス形成能(最大バルク金属ガラス形成直径2.5 mm)を実現し、かつ、高い飽和磁束密度を具備することが報告された。

ところが、今まで開発されているFe基金属ガラスは通常室温で脆い塑性変形が僅か(～0.2%)であるため、磁性材料としても、そのハンドリングや成形性に難があり、構造材料としても3 GPaを超える破壊強度を有するにもかかわらず、その実用性に限界が生じている。

そこで本研究のでは塑性変形に乏しいFe-P-Si-Bバルク金属ガラスに対し、Feと相分離傾向を有するCu、Sn、Agを少量添加することによって、ナノ結晶やクラスター等の構造的不均質性を誘発し、高ガラス形成能を保ちつつ、塑性変形を改善し、その延性化機構を明らかにすることを第一目的とした。次に、ガラス相内に構造的不均質性を誘発し、強靱化を図る改質法を他種のFe基バルク金属ガラス合金系(Fe-P-B-Si-Cr, Fe-Co-B-Si-Nb-Cr系)に応用し、その効果の一般性について検討することを第二目的とした。さらに、構造的不均質性の形成に伴う磁気特性への影響を調査し、磁気特性と延性化の両立について検討する。

【実験方法】高純度の原料を用いて、アーク溶解炉により母合金を作製した。この母合金を用い、単ロール液体急冷法により急冷リボン状試料を作製し、また銅鑄型鑄造法により丸棒状急冷バルク試料を作製した。作製した急冷試料の相・組織の相の同定はX線回折法、高分解透過型電子顕微鏡(TEM)、3Dアトムプローブにより、熱的性質はDSCおよびDTAによりそれぞれ調査した。機械的性質はインストロン型試験機により調査した。圧縮試験によって破断された試料および試料外観を詳細に調査するために、走査型電子顕微鏡法(SEM)により観察を行った。また、飽和磁化強度はVSM、保磁力は直流B-Hループトレーサー、透磁率はインピーダンスアナライザーを用いてそれぞれ測定した。

【研究結果】本論文は、塑性変形に乏しいFe基バルク金属ガラス合金系に着目し、Feと相分離傾向を有するCuなど元素を添加することによって、ナノ結晶やクラスター等の構造的不均質性を誘発し、塑性変形の改善を目的とし、研究を行った。そして、すべての合金系の磁気的特性について調査を行った。得られた知見は以下のようにまとめられる。

まず、Fe-Si-B-P系において、Feに対し正の混合熱有するCu、Sn、Anを添加し、実験を行った。詳細的に熱的特性、機械的性質を明らかにした。得られた結果を要約すると以下ようになる。

1. (Fe-B-Si-P)-Cu系合金において、0.1 at%Cuを添加した合金は高いガラス形成能を維持し、銅鑄型鑄造法によって最大直径2.5 mmのバルク金属ガラスが作製できた。0.1at%Cuを添加した合金は優れた機械的性質を示し、降伏強度とヤング率はそれぞれ3300 MPaと163 GPaであり、約3.1%の塑性変形を示した。TEM観察によりbcc-Fe

クラスターが多数形成されていることが確認され、これが多数のせん断すべり面の発生を誘発した結果、塑性変形が拡大したものと考えられる。

2. (Fe-B-Si-P)-Sn 系合金において、Sn 添加量の増加に伴い、ガラス形成能が大幅に減少した。0.3 at%の Sn を添加した合金は優れた機械的性質を示し、降伏強度とヤング率はそれぞれ 3250 MPa と 163 GPa であり、約 2.2%の塑性変形を示した。

(Fe-B-Si-P)-Ag 系合金において、Fe-Ag の混合熱が大きすぎるため、Ag 添加量の増加に伴い、ガラス形成能が大幅に減少した。そして、脆性金属間化合物を誘発するため、塑性変形も減少した。

3. (Fe-B-Si-P)-Cr 系合金において、Cr と Fe は負の混合熱を有し、Cr を 4 at%を添加する場合、 $\Delta T_x$  と  $T_g$  は増大することが分かった。銅鑄型鑄造法により最大直径 3 mm までバルク金属ガラスを作製できた。ガラス形成能が拡大することが分かった。一方、ガラス構造の均質化に伴い、塑性変形は 0.6%にとどまった。

4. ガラス相内に構造不均質性を導入することにより、Fe-Si-B-P バルク金属ガラスの脆性を改善すること目的とし、主成分である Fe に対して、正の混合熱を有する Cu, Sn, および Ag の添加が形成急冷組織、ガラス形成能、および機械的性質に及ぼす影響を調査した。

- ① Cu 添加量が 0.1 at%でもっとも bcc-Fe 形成体積率が大きく、さらなる Cu 添加により bcc-Fe サイズは小さくなるものの形成体積率も減少すると考察される。
- ② Cu 添加量の増加に伴い、合金の最大ガラス形成直径は減少する。この挙動は、 $T_g/T_l$  および  $\Delta T_x$  の減少傾向に一致する。
- ③ bcc-Fe 形成体積率が最大となった Cu の 0.1 at%添加 Fe-Si-B-P バルク金属ガラスは、最大ガラス形成直径 2.5 mm を維持し、かつ、約 3.1%に達する塑性ひずみを呈した。bcc-Fe が応力集中サイトとなって、局所的せん断すべりを多数誘発し、塑性変形中の bcc-Fe の動的粒成長がせん断すべりの安定成長に寄与することによってマクロ的な塑性変形能の改善につながったと考えられる。
- ④ Sn および Ag の添加によって、Cu と同様に bcc-Fe の形成が誘発されたが、Cu 添加ほどは効果的な延性改善が得られなかった。ヤング率や降伏応力で添加効果がえられていることから、せん断すべり内部での bcc-Fe 動的粒成長挙動に差異が生じていると予想され、この差は、各元素の Fe との混合熱の大小に起因していると考えられる。
- ⑤ Cu, Sn および Ag とは反対に、Fe と負の混合熱を有する Cr 元素の添加は、ガラス相内に構造的不均質性を誘発することなく、ガラス形成能を更に向上させた。Cr 添加に伴い、機械的性質は改善しなかった。

次に Fe-Si-B-P 系バルク金属ガラスにナノスケール bcc-Fe 相の析出を誘発し、その脆性改善に効果を示した Cu の添加効果の一般性を検証することを目的として、Fe-Si-B-P-Cr 系および Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 系バルク金属ガラスに Cu を添加し、組織、ガラス形成能、および機械的性質に及ぼす影響調査した。

1. Fe-Si-B-P-Cr 系合金において、0.1 at%Cu を添加した合金は高いガラス形成能を維持し、銅鑄型鑄造法によ

て最大直径 2.5mm のバルクガラス合金が作製できる. 0.1 at%Cu を添加した合金は優れた機械的性質を示し、破断強度とヤング率はそれぞれ 3200 MPa と 160 GPa であり、約 1.7%の塑性変形を示した、

2. Fe-Co-Si-B-Nb-Cr 合金系において、少量 Cu を添加した合金は高いガラス形成能を維持し、銅鋳型鋳造法によって最大直径 4 mm のバルク金属ガラスが作製できる. 0.1 at%Cu を添加した合金は優れた機械的性質を示し、破断強度とヤング率はそれぞれ 4520 MPa と 226 GPa であり、約 2.2%の塑性変形を示した。

3. Cu の添加にしたがって、ガラス形成能は低下したものの塑性変形を拡大することができた. Fe-半金属系の脆性改善に効果のあった Cu は、Fe-Co-Si-B-Nb-Cr 系合金においても、bcc-Fe ナノクラスターの形成を誘発することが確認された。

4. 母合金系中 P 元素が含まれないため、Cu 添加量の増加に伴い、Fe-半金属系と違い、サイズがほとんど変化せずに、数密度が高くなった。圧縮過程で結晶が十分に成長する前にせん断すべり面の成長が抑制できずに、試料が破壊された。過量添加することにより脆性結晶を誘発し、塑性変形が急激に低下した。

最後に Fe-B-Si-P、Fe-B-Si-P-Cr 及び Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 系合金の Cu、Sn、Ag 添加に伴う磁気特性の変化について

1. Cu、Sn、Ag 元素の添加に伴い、飽和磁化は低下した。これは Fe 原子の磁性を担う 3d 軌道における不対電子濃度が減少し、有効磁気モーメントが低下するためと考えられる。

2. Cu、Sn、Ag 元素の添加により、 $H_c$  は増加し、 $\mu_c$  は減少する傾向を示した。これらの添加元素は Fe に対し正の混合熱を有し、元の金属ガラスのガラス形成能を低下させることから、ガラス相中に生じた局所的基不均質性が磁気のピンニングサイトとして、機能するためと考えられる。

3. Cu、Sn、Ag 元素の添加に伴う軟磁気特性の変化は、ガラス相中に添加元素量の増加に伴ってナノ結晶が増加する結果と一致する。

# 論文審査結果の要旨

金属ガラスは既存の結晶材と比べて高い破壊強度を示す。中でも Fe 基金属ガラスの破壊強度は 3000MPa を超える極めて高い値であり、主成分が安価な Fe であるため、構造部材への応用が期待されている。しかしながら、Fe 基ガラス合金は一般的に延性が無いため、破壊の直前に塑性変形はほとんど示さない。この点について解決策を見出すことが Fe 基ガラス合金の構造部材、ひいては汎用鉄鋼材としての用途に活路を見出す重要な知見となる。

本研究では塑性変形能に乏しい Fe-Si-B-P バルク金属ガラスに対し、高ガラス形成能を阻害しない程度に主成分の Fe と相分離傾向を有する Cu を少量添加し、構造的不均質性を誘発することによって塑性変形能を改善し、その延性化機構を明らかにすることを目的とした。さらに、他種の Fe 基バルク金属ガラス合金系に対しても、構造的不均質性導入による脆性改質効果の一般性について検討した。本論文はこれらの研究結果をまとめたものであり、全 6 章からなる。

第一章では本研究の背景と目的について述べた。

第二章では本研究に用いた実験方法について述べた。

第三章では、Fe-Si-B-P 合金の機械的性質に及ぼす Cu 添加効果について調査を行い、0.5at%以下の Cu を添加した場合、ガラス形成能をほとんど低下させることなくガラス相中に 10nm 以下の bcc-Fe 粒子が分散した組織が形成することを見出した。また、 $(\text{Fe}_{0.76}\text{Si}_{0.096}\text{B}_{0.084}\text{P}_{0.06})_{99.9}\text{Cu}_{0.1}$  バルク金属ガラスでは、3250MPa の破壊強度とガラス形成直径 2.5mm を維持しつつ、約 3.1%に達する塑性ひずみを呈することを見出した。この結果は、 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{9.6}\text{B}_{8.4}\text{P}_6$  ガラス合金の塑性ひずみが 0.7%であることを踏まえると、わずか 0.1at%の Cu 添加によって高強度と高ガラス形成能を損なうことなく、大塑性変形能を付与することに成功したと言える。この延性化機構については、Fe 粒子が応力集中サイトとなって局所的せん断すべりを多数誘発し、塑性変形中の Fe の動的粒成長がせん断すべりの安定成長に寄与した結果として発生したと結論している。

第四章では Fe-Si-B-P 以外の合金組成に対する Cu 添加効果の検証を行い、Fe-B-Si-P-Cr と Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 合金においても、Cu を微量添加することにより塑性変形能が向上することを見出した。ただし Fe-Si-P-B や Fe-B-Si-P-Cr 合金系と異なり Fe-Co-Si-B-Nb-Cr 合金は P を含まないため、Cu 添加量の増加に伴い bcc-Fe 粒の数密度は高くなるものの粒子サイズはほとんど変化せず、変形中の結晶の成長が不十分となりせん断帯の発達が弱いため、大きな塑性変形を示さずに破壊に至ると結論している。

第五章ではガラス相中に導入された不均質性が磁気特性に及ぼす影響の調査を通じ、Cu、Sn、Ag の各添加元素の増加に伴い、保磁力が増加する傾向を見出した。これら添加元素は元のガラス合金のガラス形成能を低下させ、組織相中に局所的不均質性の形成を誘発するが、これが磁化過程における磁壁移動のピンニングサイトとして機能するため、保磁力は不均質性の導入量に応じて増加すると結論づけている。しかしながら、本研究で開発した大塑性変形能を有するガラス合金における軟磁気特性の低下はわずかであり、優れた軟磁気特性は維持されることを示した。

第六章では、上記の各章で得た研究成果を総括した。

以上、本論文は既存の Fe 基バルク金属ガラスの低い塑性変形能の改善に取り組み、破壊強度、ガラス形成能や軟磁気特性を損なうことなく塑性変形能の改善を実現した。この知見は Fe 基金属ガラスの構造部材や多機能材としての展開に寄与するものと評価できる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。